



TITLE:

アルカリ溶液に於ける酸化銅電極
に對するBecquerel効果に就て（第
一報）

AUTHOR(S):

堀場, 信吉; 速水, 永夫

CITATION:

堀場, 信吉 ...[et al]. アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に對する
Becquerel効果に就て（第一報）. 物理化學の進歩 1930, 4(1): 55-71

ISSUE DATE:

1930

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45883>

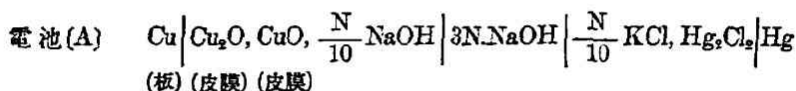
RIGHT:

(堀場信吉・速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報) (55)
に對する Becquerel 効果に就て

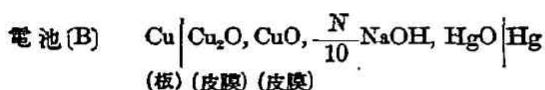
アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に 對する Becquerel 効果に就て (第一報)

堀 場 信 吉
速 水 永 夫

酸化銅の Becquerel 効果に對する研究は極めて古く見出されたものでその後多數の研究がある。然しながら諸家の實驗結果は甚しく不一致であつて従つて其の効果の機構並に理論に關しては未だ定説が無い。著者等は在來諸家の研究法を反覆比較研究して見た處酸化第一銅の電極と云ひ酸化第二銅の電極と云ひ多くは其の未だ平衡狀態に到達して居らない電極に對して光効果を測定したものであつて其の結果が甚しく不定である事は寧ろ當然である。依つて著者等は次の極めて簡單なる電池 [A] を選んで其の平衡の狀態に達して一定の電壓を與へる様になつてから酸化銅電極に光を投射して其の光効果を測定した。



次に電池 [B] を作り



¹⁾ Rigollet, M. H., Journ. dd. phys. (3) 6, 520—525 (1897); Wildermann, M., Zeit. phys. Chem., 59, 708—755 (1906); ibid, 62, 70—86 (1907); Goldmann & Brodsky., Ann d. phys., [4], 44, 849 (1914); Samsonow, A; Zeit. wiss. Phot., 18, 141 (1918); Garrison, A. D., Journ. Phys. Chem., 27, 601—622 (1923); ibid, 28, 279 (1924); Dyck, W. r. D., Zeit. Phys. Chem., 120, 15 (1926), Trans. Faraday Soc. [63] 21, 3 (1925)

(56) (堀場信吉・遠水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報)
に對する Becquerel 効果に就て

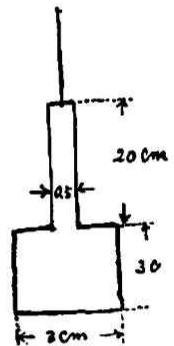
その電動力の測定から [A] 電池の酸化銅電極の平衡値を計算し¹⁾在來不定であつた Becquerel 効果を一定の反覆し得る効果として認める事が出来た。従つて同効果の機構に就いて論議を與へ得る様になつたと信ずる。

實 験 の 部

[I] 試料

酸化第一銅電極 電極板として厚さ平均 0.42 mm 受光面積約 10 cm² の大さの第一圖の如き形狀を有する銅板をとつた。此を純銅を以て蔽ふ爲め注意して電鍍した後 Fehling 溶液の電解法によつて酸化第一銅の皮膜を極板上に作成した。即ち目的の電極板を陰極とし陽極にも等しく銅板を用ひ約 4 Volt に於て電流密度 1 dm² に對して 0.5 mA で約 15 時間(室温にて美麗なる赤紫色の酸化第一銅の皮層を得た。其の厚さは約 $9.0-8.6 \text{ mm} \times 10^{-4}$ の程度ものであつた。

第一圖



水銀及び酸化水銀 普通の法にてよく洗淨したる水銀を更に眞空蒸溜をしたるものを用ひた。酸化水銀は Kahlbaum 製の赤色粉末を使用した。

苛性曹達 金屬ナトリウム (Merck 製) を水素氣流中に於て純粹なる水に作用せしめ約 $\frac{N}{10}$ の溶液を作つた。

鹽化第一水銀 結晶鹽化第一水銀 (Merck 製) を使用直前に乳鉢にて粉碎してカロメル標準電極用に供した。

¹⁾ 本來 [B] 電池で光効果を測定した方が簡單であつたのであるが [A] 電池で始めから實驗を進めたから [B] 電池は單に計算の目的にのみ使用した。

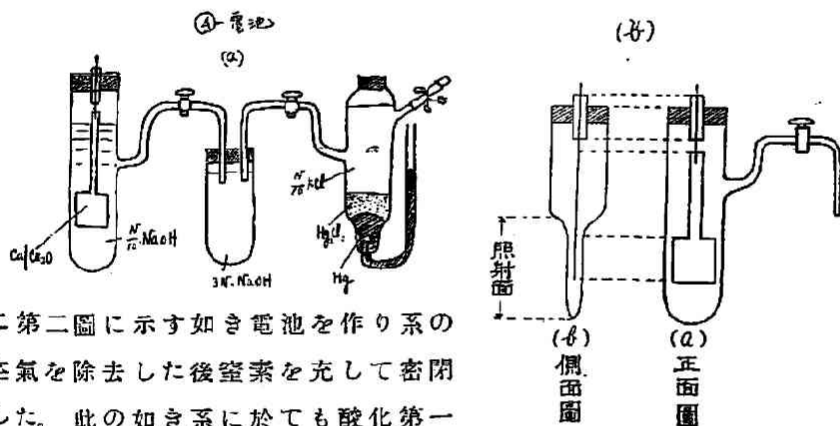
(堀場信吉・速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第・報) (57)
 に対する Bequerel 効果に就て

水 實驗室用の電気傳導度水を更にバイレツタスのフラスコと銀製冷却器とを用ひて再蒸溜をなし此を再び沸騰せしめて溶解してゐる瓦斯を除き此に純粹なる水素を通して徐々に冷却せしめたるものを溶媒水とした。

(II) 装置

電池系に外界より酸素の侵入する事の影響を可及的輕減せん爲め

第 二 圖



に第二圖に示す如き電池を作り系の空気を除去した後窒素を充して密閉した。此の如き系に於ても酸化第一

銅の皮膜はアルカリの接觸作用にて漸次酸化して長時間の後黒色の酸化第一銅の皮膜にて蔽はれる様になり電池は始めて平衡の状態を示して一定の電壓に達する事は下に述べる様である。酸化銅電極を光に曝射せしめる時極面の一面をのみ光にあてる場合は裏面の暗處の部と極部電流の流れる事を恐れて感光電極 E_B は第三圖に示す如く光源 S_1, S_2 から等距離に設置して全極面一様に受光し得る様にした。光源よりの熱線は E_B と S_1, S_2 との間に冷水を充せる内径 8 cm

(53) (堀場信吉・連水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報)
に對する Beaque-el 効果に就て

の硝子容器の濾過槽
 F_1 及び F_2 を設けた。
 又電池を入れた恒温
 槽の温度は之を $25^\circ \pm$
 0.02°C に保つた。

光源としては最初
 「マツダ」電燈 100W を
 2 個 1.72 Amp の電流
 を通じたものを用ひ
 た。光源 S と電極 E_B
 の距離は 30cm であ
 る。

(III) 測定法

前述の電池系を光を断ちたる 25°C の恒温槽内に挿入した後 20—30 分
 を経過し一定温度となるを待ち Leeds and Northrup 製のポテンシメ
 ーターを用ひて電圧を測定した。

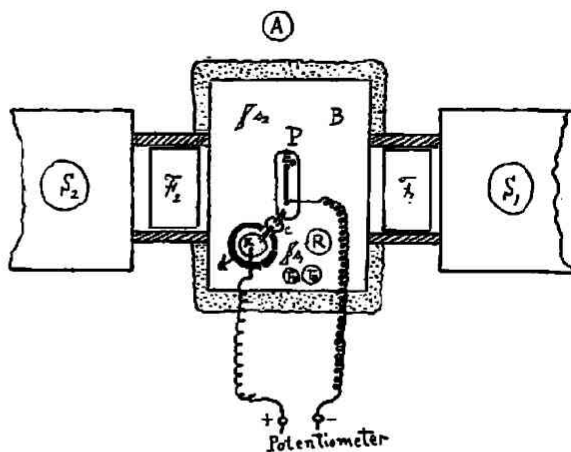
標準電池としてはウェストン標準電池を用ひた。標準電池は 25°C に
 於て 1.01811 とした。

(IV) 測定結果

(i) $\text{Cu} | \text{Cu}_2\text{O}, \frac{\text{N}}{10} \text{NaOH}$ 電極の初期に於ける挙動。

既に述べたるが如き酸化第一銅電極とカロメル電極を同時に作製
 して此を恒温槽に浸して其の電圧を測定するに最初 0.3066—0.3100 V
 を示す。然し此の値は久しく保持されるものでなく時間と共に變化
 をする。同時に酸化第一銅の皮膜はその赤紫色を部分的に黒色に變

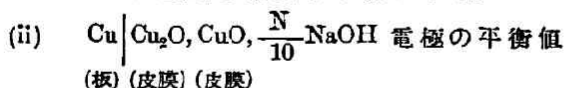
第 三 圖



(堀場信吉・遠水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報) (59)
 に対する Becquerel 効果に就て

じ5,6日を経過して皮膜全體が黒色の新しい皮膜には蔽はれる。これは前にも述べた如くアルカリの接觸作用で酸化第一銅が酸化して酸化第二銅の皮膜で蔽はれる様になつたのである。

かくの如くなつた時電極は平衡状態に達して電池は25°Cに於て約0.2326ボルトの電壓を保持する様になる。



前項に述べたる如く酸化第一銅電極をアルカリ溶液を浸し其の赤紫色を失ひ全く黒色酸化第二銅の皮膜にて蔽はれたる時は暗所に於いて[A]電池は一定の電壓を示す。

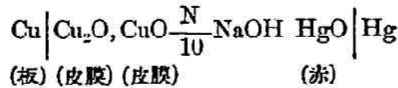
第 一 表

電池番號	溫度	測定回数	[A]—電池のE.M.F (測 定)
1	0°	3	0.2446 ボルト
2	0°	3	0.2446
3	0°	3	0.2446
4	0°	3	0.2446
<hr/>			
			平均0.2446 ボルト
電池番號	溫度	測定回数	[A]—電池のE.M.F (測 定)
1	25°	3	0.2327 ボルト
2	25°	4	0.2326
3	25°	3	0.2326
3	25°	3	0.2326
<hr/>			
			平均0.2326 ボルト

上表の實驗値より $\text{Cu} \left| \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}, \frac{\text{N}}{10} \text{NaOH} \right| \text{H}_2$ の E. M. F を計算しようとしたが(1)カロメル標準電極,(2)溶液接觸電位,(3) $\frac{\text{N}}{10} \text{NaOH} \left| \text{H}_2 \right.$ の電

(60) (堀場信吉・速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報)
に對する Bequerel 効果に就て

極の正確なる數値の得難いから別に [B]—電池



の電壓を測定した。

第 二 表

電池番號	溫度	測定回数	$\text{Cu} \left \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} - \frac{N}{10} \text{NaOH} \right \text{HgO} \left \text{Hg} \right.$ の E, M, F (測定)
1	0°	4	0.07927 ^{ボルト}
2	0°	4	0.07937
3	0°	5	0.07934
4	0°	5	0.07932
			平均 0.07933 ^{ボルト}

電池番號	溫度	測定回数	$\text{Cu} \left \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} - \frac{N}{10} \text{NaOH} \right \text{HgO} \left \text{Hg} \right.$ の E, M, F (測定)
1	25°	5	0.08358 ^{ボルト}
2	25°	5	0.08358
3	25°	5	0.08359
4	25°	5	0.08358
			平均 0.08358 ^{ボルト}

勿論上表の値は酸化銅電極が全く黒色の皮膜に蔽はれたる平衡状態に於ける實驗値である。

扱て $\text{Hg} \left| \text{HgO} - \frac{N}{10} \text{NaOH} \right| \text{H}_2$ の電池の E, M, F に就いては Fried²⁾ 及び石川博士³⁾(註)の精密なる實驗がある。今石川博士の H_2 (1 atmos) $|\text{H}_2\text{O}$,

¹⁾ [B] 電池の組立て後 3 週間を経て平衡に達したるものにつきて測定せる値である。

²⁾ Zeit. phys. Chem., 123, 406 (1926). ³⁾ The Sexagint., 255 (1927)

$\frac{N}{10} \text{NaOH}$ の水に對する蒸氣壓降下は僅少であつて此の電池の E, M, F は E_0 と等しいこと見て差し間違へがない。

(堀場信吉・達水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報) (61)
に對する Becquerel 効果に就て

$\text{HgO}|\text{Hg}$ の電池電動力 E_0 に就いて與へたる

$$E_0 = 0.92565 - 0.0002948(t-25) + 0.0000004991(t-25)^2$$

より $\text{Hg}|\text{HgO}, \frac{N}{10}\text{NaOH}|\text{H}_2$ を計算すれば

0°C	0.93333 ヶルト
25°C	0.92565

上述の値を用ひて (B) 電池の測定値より $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} - \frac{N}{10}\text{NaOH}|\text{H}_2$

の E, M, F を求めることが出来る。

即ち

$\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} - \frac{N}{10}\text{NaOH}|\text{H}_2$ の E. M. F

0°C	0.85400 ヶルト
25°C	0.84207 "

此の値を用ひて (A) 電池の測定値より $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2 - \frac{N}{10}\text{KCl}||3N\text{NaOH}||\frac{N}{10}\text{NaOH}|\text{H}_2$ の E. M. F [E_h] を求むれば

0°C	1.0986 ヶルト
25°C	1.0747 "

となる。筆者は (A) 電池に就いて Becquerel 効果を研究したから Becquerel 効果を受けた (A) 電池の測定値から $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} - \frac{N}{10}\text{NaOH}|\text{N}_2$ の E, M, F の計算は凡て上記の E_h の數値を用ひた。

(iii) 平衡状態に達したる酸化銅電極の光効果。

前節に述べたる如く平衡状態に達したる酸化銅電極は一定の電壓を示めすが之れを光に曝射する時は例外なしに正光効果^Dを呈し、しかるに光の強度が一定の間は一定の電壓を保持することが見出された。而して光を斷つときは光効果は漸次減少して再び暗所に於ける以前

酸化銅の電位が受光前の電位“より正”になつた時を正の効果とした。

(62) (堀場信吉・遠水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報)
に對する Becquerel 効果に就て

の平衡電位に歸べる。之れに再び光を射する時は以前と同様の光効果を呈す。此の操作は幾回も反覆し得るものであつて、電極は正確に可逆的に作用することを認めた。實驗結果は第三表に示めすが如くである。著者等の知る範圍では在來の酸化銅電極に對する Becquerel 効果の研究に此の如く可逆的の効果を得たものは無い。

第 三 表

(暗)

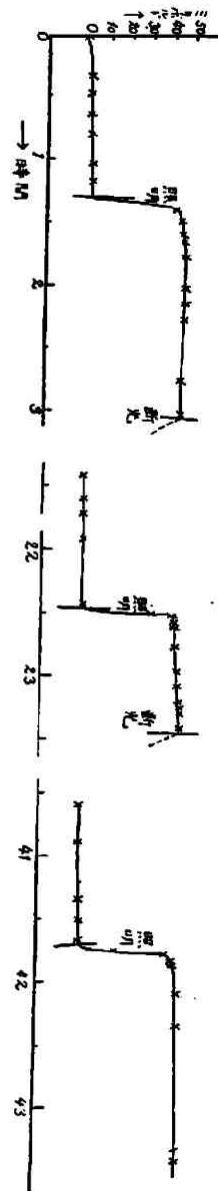
時間	(A)電池のE.M.F	$\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \frac{\text{N}}{10} \text{NaOH} \text{H}_2$	光効果
	(測定)	(計算値)	
0分	0.2358ボルト	0.8389ボルト	
20'	0.2326	0.8421	
37'	0.2326	0.8421	
47'	0.2325	0.8422	
1時2'	0.2325	0.8422	
10'	0.2325	0.8422	

(照明) (100v—100w—2個)
距離 30 厘米

1時19'	0.1910	0.8837	+0.0416
23'	0.1881	0.8866	+0.0445
28'	0.1871	0.8876	+0.0155
34'	0.1869	0.8878	+0.0457
38'	0.1855	0.8884	+0.0471
45'	0.1855	0.8884	+0.0471
2時—	0.1854	0.8885	+0.0472
7'	0.1855	0.8884	+0.0471
15'	0.1855	0.8884	+0.0471
45'	0.1854	0.8885	+0.0472

—(原 報)—

第 四 圖



(堀場信吉・速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報) (63)
 に対する Becquerel 効果に就て

(暗)

時間 (測定)	[A] 電池の E. M. F. (計總値)	$\text{Cu} \left \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \frac{\text{N}}{10} \text{NaOH} \right \text{H}_2$	光効果
21時25分	0.2329ボルト	0.8418ボルト	
36'	0.2324	0.8428	
43'	0.2325	0.8422	
55'	0.2323	0.8424	
22時27'	0.2321	0.8426	

(照明)

31分	0.1898	0.8849	+0.0426ボルト
35'	0.1887	0.8860	+0.0437
37'	0.1887	0.8860	+0.0437
46'	0.1885	0.8862	+0.0439
58'	0.1867	0.8880	+0.0457
23時 5'	0.1875	0.8872	+0.0449
12'	0.1864	0.8883	+0.0460
15'	0.1854	0.8893	+0.0470
18'	0.1854	0.8893	+0.0470
25'	0.1854	0.8893	+0.0470

(暗)

40時35'	0.2332	0.8415	
53'	0.2341	0.8406	
41時20'	0.2324	0.8425	
30'	0.2324	0.8421	
40'	0.2325	0.8421	

(照明)

41時43'			
45'	0.2146	0.8901	+0.0180
57'	0.1902	0.8845	+0.0424
42時—	0.1871	0.8876	+0.0455
12'	0.1869	0.8878	+0.0457

(64) (堀場信吉・連水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報)
に対する Bequerel 効果に就て

25'	0.1856	0.8885	+0.0470
43 ⁴⁰ 40'	0.1855	0.8886	+0.0471
40'	0.1856	0.8885	+0.0470
45'	0.1854	0.8887	+0.0472

(iv) 断光後の電位の變化。

平衡に達したる酸化銅電極に光を投射する時は比較的速く電圧は上昇して一定光効果を示めすが光をたつときは初めは可なり速かに其の効果を失ひある點に達してからは極めて徐々に舊電位に復歸するを認めた。其の結果は第四表に示めた様である。

第 四 表

(暗)

時間	(A) 電池の E.M.F. (測定)	$\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \frac{\text{M}}{10} \text{NaOH} \text{H}_2$ の E.M.F. (計算値)	光 効 果
0*	0.2332	0.8415 ^{セルト}	
18'	0.2241	0.8406	
27'	0.2322	0.8424	
37'	0.2324	0.8423	
47'	0.2325	0.8422	

(照明)

49'	0.2146	0.8601	0.0180 ^{セルト}
52'	0.1902	0.8845	0.0424
55'	0.1871	0.1876	455
1 ⁴⁰ 7'	0.1869	0.8878	457
20'	0.1856	0.8881	00.470
35'	0.1855	0.8882	00.471
40'	0.1855	0.8882	00.471
2 ⁴⁰ 35'	0.1856	0.8881	00.470
40'	0.1854	0.8883	00.472

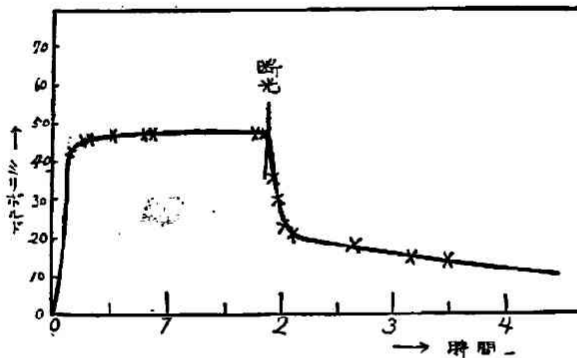
(断光)

2 ⁴⁰ 45'	0.1973	0.8774	+0.0353
---------------------	--------	--------	---------

(堀場信吉・遠水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報) (63)
 に対する Bequerel 効果に就て

48'	0.2035	0.8712	+0.0291
50'	0.2108	0.8639	+0.0218
55'	0.2117	0.8630	+0.0209
3時44'	0.2144	0.8603	+0.0182
4時15'	0.2187	0.8560	+0.0139
35'	0.2198	0.8549	+0.0128
24時40'	0.2324	0.8423	+0.0002

第 五 圖



(v) 光の強度の變化と光効果との關係

光の強度の變化による光効果の變化を見る爲めに第三圖の裝置に於いて光源 S と電極 P との距離を變することなく光源 S の 100w 電球 2 個を各 200w, 300w, 500w に取換へその光効果を測定した所次の如き結果を得た。即ち光効果は光の強度の増加と共に増加する。

第 五 表

光源燭光	(A) 電池の E.M.F	$\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}, \frac{\text{N}}{10}\text{NaOH} \text{H}_2$	光効果
	(測定)	(計算値)	
暗	0.2326ボルト	0.8421ボルト	—
100w-2個	0.1862	0.8385	0.0464
200w-2個	0.1713	0.9034	0.0613
300w-2個	0.1580	0.9167	0.0746
500w-2個	0.1414	0.9333	0.0912

—(原 報)—

(66) (堀場信吉・連水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報)
に對す Becquerel の效果に就て

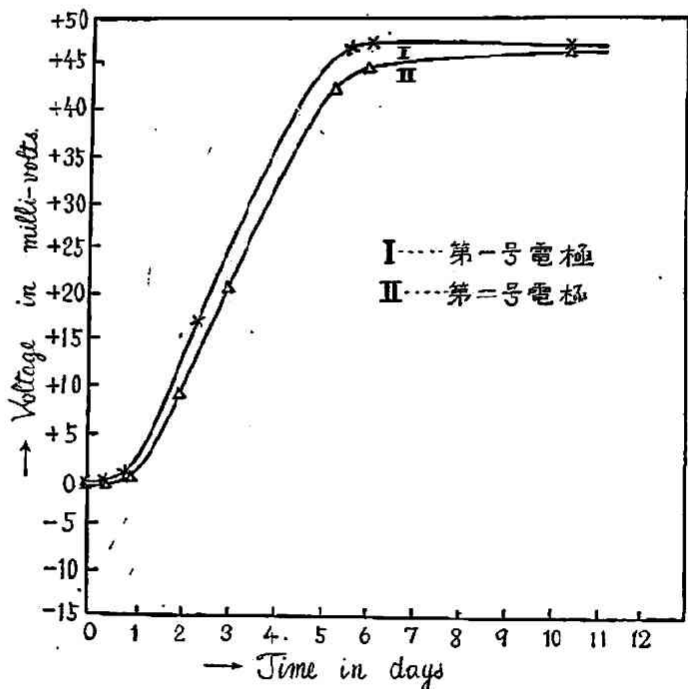
電極板に吸収せられたる光のエネルギーと光効果との關係につき
ては今後の研究に譲る。

(vi) 酸化銅電壓極に於ける初期の光効果

(i)に述べた如く酸化第一銅電極をアルカリ溶液に浸した時は暗
所に於いても其の電位が次第に變化する。その變化の途中に於ける
光効果も亦時間と共に變化する。第六表は(A)電池の電動力並に光効
果の變化を示めす一例である。

第 六 圖

(酸化銅電極の單極電位の
變化に伴ふ光効果の變化)



—(原 報)—

(堀場信吉・速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報)
に對する Becquerel 効果に就て

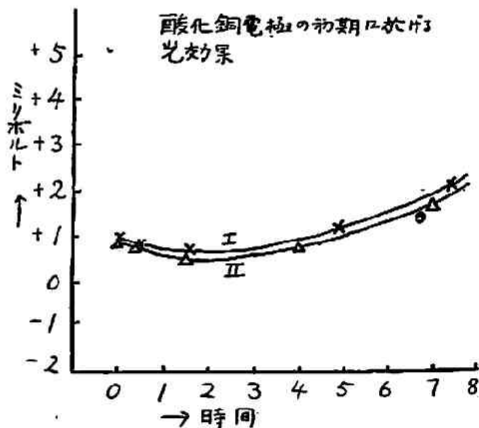
(67)

第 六 表

酸化銅電極 挿入してからの時間	[A] 電池電動力	光効果 (最大光効果)
33分	0.3078v	-0.0002v
1時40'	0.3088	-0.0003
4 50'	0.2878	+0.0002
7 21'	0.2866	+0.0011
2時5時—	0.2416	+0.0178
5 6 30'	0.2350	+0.0471
4 2 —	0.2344	+0.0467
10 2 —	0.2332	+0.0468

第六圖は此の結果を圖示したもので第七圖は第六圖に於ける初期の効果を特に擴大して示めたものである。即ち此電極の Becquerel 効果は初めは極めて小で且つ負効果を示してゐる。2, 3 時間にして其の負効果は或る極點に達し後に正効果の方向に向ひ電極が平衡状態

第 七 圖



に達して一定の電圧を示めず時光効果は比較的大たなり。しかも一定したる正効果を示めすことは既に第三項に述べた如くである。

(vii) 酸化銅電極の電位の比較

著者等の得たる $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}-\frac{\text{N}}{10}\text{NaOH}|\text{H}_2$ の電圧を在來諸家の測定せる同種の電池の電圧と比較すれば次の様である。

(68) (堀場信吉・速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報)
に對する Becquerel 効果に就て

第七表

測定者氏名	電池系	E. M. F
Allmand ¹⁾	$\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \frac{\text{N}}{10}\text{NaOH} \text{H}_2(\text{Pt})$ (粉) (粉)	0.469 ^v
石崎博士(總) ²⁾	$\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \frac{\text{N}}{10}\text{NaOH} \text{H}_2(\text{Pt})$ (粉) (粉)	0.4643 ^v
Lovenz & Hauser	$\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \frac{\text{N}}{10}\text{NaOH} \text{H}_2(\text{Pt})$ (板) (皮膜)	0.903—0.935 ^v
Böttger ³⁾	$\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \frac{\text{N}}{10}\text{NaOH} \text{H}_2(\text{Pt})$ (粉) (粉)	0.474 ^v
Becquerel ⁵⁾	$\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \frac{\text{N}}{10}\text{NaOH} \text{H}_2(\text{Pt})$ (粉)	0.473 ^v
Böttger ⁴⁾	$\text{Pt} \text{Cu}(\text{OH})_2, \frac{\text{N}}{10}\text{NaOH} \text{H}_2(\text{Pt})$ (白金黒板) (粉)	0.744 ^v
Becquerel ⁵⁾	同 上	0.740 ^v
Allmand ⁵⁾	同 上	0.738 ^v
著 者	$\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}, \frac{\text{N}}{10}\text{NaOH} \text{H}_2(\text{Pt})$ (板) (皮膜) (皮膜)	0.8421 ^v

上表を通覽して明かなる如く著者等の用ひたる酸化銅電極は在來諸家によつて測定せられたるものと異なり。酸化第一銅及び酸化第二銅間の平衡電極である。

理 論 の 部

著者等の實驗の結果より案するに在來諸家の酸化第一銅電極に對

- 1) Journ. Chem. Soc., 95, 2151 (1909); ibid. 99, 840 (1911), 2) 前出,
3) Zeig. anorg. chem., 51 81 (1906), 4) Talorash., 198 (1858)
5) Comp. rend., 34, 573 (1852)

(堀場信吉・速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報) (69)
に對する B. equerel 効果に就て

する Becquerel 効果の研究の結果が極めて不定のものであつたのは用ひられたる酸化第一銅電極が酸化によつて多少の酸化第二銅を混じ酸化銅電極自身が一定の電壓を有してゐなかつたことが重なる原因と思はれる。且つ酸化銅電極を電解質に浸して後電極の電壓の時間的變化に對して多くは注意を拂はれなかつた。

著者の一人速水は加藤博士と共に銅板並に酸化第一銅皮膜を苛性氫氧化溶液内に浸す時は OH⁻ イオン接觸作用によつて黒色の酸化第二銅皮膜を得ることを認めた。本研究に於いて酸化第一銅の赤紫色の皮膜をアルカリ溶液に浸したる時たとへ此の系の酸素は可及的に除去してあつたが尙漸次酸化されて、黒色酸化第二銅の皮膜にて蔽はれるようになつたものである。此の際電極は初めて一定の電位を示めすようになつた。電極に於ける平衡は之れを相則より見て、2 種以上の固相の存在を許さないから、其處に存在する固相は Cu₂O, CuO の二種であつて金屬銅は平衡に關係なく單に電氣の傳導に與つてゐるのみである。依つて此の平衡の關係を次の式にて示すことが出来る。



純粹なる酸化銅電極の平衡の際は



の平衡に於ける酸素電極と見做されると同様著者等の電極も一定の温度に於いて (a) 式による酸化第二銅の分解酸素壓に歸因する酸素電極と見做することが出来るだらう。此處に於いて著者等の測定した Cu|Cu₂O, Cu₂C, $\frac{N}{10}$ -NaOH|H₂ の E. M. F. (E_a) より既知の酸水素電池の電動力 (E₀) から

1) 訂正

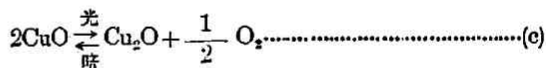
(70) (堀場信吉・速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極 (第一報)
に對する Becquerel 効果に就て

$$E_a = E_\beta + \frac{0.058}{4} \log P_{O_2}$$

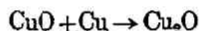
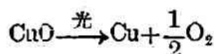
の關係を用ひて(a)式の分解酸素壓 P_{O_2} を計算することが出来る。

	E_a	E_β	$\log P_{O_2}$
25°C	0.8421ボルト	1.223ボルト	-26.4
0°C	0.8540ボルト	1.249ボルト	-27.2

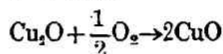
此の値は暗所に於ける(a)式の平衡値である。今之れに光を投射する時は其の電極の電位を増加し従つて酸素の分解壓を増大することとなる。且つ光を斷つ時電位は自然に復舊することから其平衡の關係は



と考へることが出来る。但し光の曝射による光効果は比較的速かに或る一定の値に到達するに反し光を斷した時其の電位の復舊は比較的長時間を要した。之れは嘗つて Dyck¹⁾ が考へた如く



の如き反應が比較的速かに或る平衡値に到着することは想像し得られるが斷光の際に於ける反應



の反應は丁度始め酸化第一銅の皮膜より出發して酸化第二銅の皮膜を得た反應であつて極めて徐々に進行することは既に認めた所のものである。

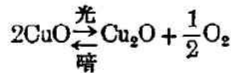
光の曝射に於ける(c)式の平衡は光の強度に據ること明かであつて其の酸素の壓力との關係は次の如くである。

¹⁾ 前出

(堀場信吉・遠水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就て (第一報) (71)

光源燭光	温度	$\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \xrightarrow[\text{H}_2]{\frac{\text{N}}{12} \text{NaOH}}$	$\log P_{\text{O}_2}$
(測定値より計算)			
暗	25°C	0.8421	-26.4
100W—2個	"	0.8885	-23.3
200W—2個	"	0.9034	-22.1
300W—2個	"	0.9167	-21.3
500W—2個	"	0.9333	-20.2

上述の論議よりして吾人は酸化第二銅電極の Becquerel 効果は



なる光化學平衡によるものと解したい。此の光化學平衡に對する光の強度並に波長等に関する詳細なる研究はこれを次報に譲る。

適 要

- (1) 平衡狀態に於ける $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \xrightarrow[\text{H}_2]{\frac{\text{H}}{10} \text{NaOH}}$ の電壓を決定した。
- (2) 平衡狀態に於ける酸化銅電極の Becquerel 効果を測定し、一定の温度一定の光の強度に於いて定つた光効果を與へることを示した。
- (3) 此の光効果の原因を $2\text{CuO} \xrightleftharpoons[\text{暗}]{\text{光}} \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ なる光化學平衡に歸した。

本研究の研究費の一部は東照宮三百年祭記念會よりの補助を受けた。記して感謝の意を表はす。

昭和五年二月